

10/15 29362
PCT/JP03/12334

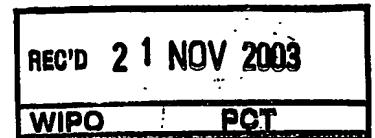
日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月30日



出願番号
Application Number: 特願2003-282653

[ST. 10/C]: [JP2003-282653]

出願人
Applicant(s): 凸版印刷株式会社

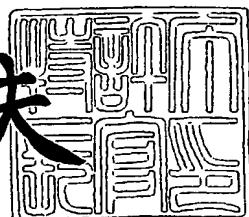
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P20030655
【提出日】 平成15年 7月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08J 7/00
 C23C 16/50

【発明者】
【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
【氏名】 掛村 敏明

【発明者】
【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
【氏名】 鹿島 浩人

【発明者】
【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
【氏名】 辻野 学

【発明者】
【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
【氏名】 日下 直人

【特許出願人】
【識別番号】 000003193
【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

【代理人】
【識別番号】 100064908
【弁理士】
【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】
【識別番号】 100108578
【弁理士】
【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】
【識別番号】 100089037
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】
【識別番号】 100101465
【弁理士】
【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】
【識別番号】 100094400
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】
【識別番号】 100107836
【弁理士】
【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】
【識別番号】 100108453
【弁理士】
【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9710516

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる際に、

プラズマから放射される水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定し、

これら水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度とを比較し、

所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定することを特徴とする薄膜成膜プロセスの監視方法。

【請求項 2】

水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の測定が、プラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線を抽出してその強度を測定することによって行われることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜成膜プロセスの監視方法。

【請求項 3】

水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の測定が、プラズマから放射される放射線のうち、波長が $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線の強度、および波長が $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線の強度を測定することによって行われることを特徴とする請求項 1 記載の薄膜成膜プロセスの監視方法。

【請求項 4】

有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、

成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、

あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、

測定手段にて測定された水素アルファー線の強度と記憶手段に記憶された水素アルファー線の強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備することを特徴とする薄膜成膜装置。

【請求項 5】

前記測定手段が、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線だけを抽出するバンドパスフィルタを具備することを特徴とする請求項 4 記載の薄膜成膜装置。

【請求項 6】

前記測定手段が、 $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が 1 % 以下である第 1 のバンドパスフィルタと、 $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が 1 % 以下である第 2 のバンドパスフィルタと、第 1 のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第 1 の光量センサと、第 2 のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第 2 の光量センサとを具備することを特徴とする請求項 4 記載の薄膜成膜装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、プラスチックからなる容器にガスバリア性を付与するために、容器の内面にガスバリア性の薄膜を設けることが行われている。このような薄膜成膜方法としては、プロセスガスをプラズマ化して化学反応させることにより容器の内面に薄膜を成膜させるプラズマ助成式CVD法（以下、単にプラズマCVD法とも記す）が知られている。

【0003】

このプラズマCVD法による薄膜成膜プロセスにおいて、所望の膜質の薄膜が得られているかどうかを成膜中に把握することは不可能である。そのため従来から、プロセス（例えば真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーター）を監視しながら成膜を行い、成膜後に実際の成膜品の性能を評価して所望の膜質の薄膜が得られているかどうかを判断するという方法が通常行われている。しかしながら、実際には真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーターを監視するだけではなく、より高度なプロセス監視方法が要求されるようになってきている。

【0004】

その1つの方法として、プラズマの発光をモニタリングする方法が提案されている。プラズマ診断とも呼ばれるこの方法では、プラズマの発光をモニタリングすることで、実際のプラズマの内部構造に関する情報を得ることができる。この方法を用いることにより、成膜される膜質をより正確に予測することが可能となる。

例えば、特開平1-87777号公報（特許文献1）には、プラズマから放射される水素アルファー線の強度と水素ベータ線の強度との比率、あるいは水素アルファー線またはベータ線の強度とヘリウム放射線の強度との比率を監視することにより、プロセスが正常に動作しているかを確認する方法が提案されている。

【0005】

しかしながら、特開平1-87777号公報に記載の方法の問題点としては、以下のことが挙げられる。

まず、水素アルファー線は比較的大きな強度を示すが、水素ベータ線の強度は小さく、ばらつきも大きいため、水素ベータ線の強度と他の原子種（分子種）の放射線の強度との比率を計算した場合、その結果はばらつきが大きくなり正確なプラズマの内部構造を確認することが困難であるという問題点がある。

【0006】

また、水素アルファー線の強度とヘリウム放射線との強度の比率等、比較的大きな強度同士の比率をとったとしても、例えば、成膜の圧力が変動した場合には、水素アルファー線とヘリウム放射線の両方の強度が同じように変動する。そのため、成膜圧力が変化して成膜された膜の膜質が変化したとしても水素アルファー線の強度とヘリウム放射線の強度との比率は大して変化しないため、正確なプラズマの監視ができないという問題点がある。

また、プラズマのスペクトルを可視～近可視の幅広い波長範囲で測定しているため（特許文献1の図3参照）、これには特殊で複雑な分光器が必要となり、装置が高価であるという問題点がある。

【特許文献1】特開平1-87777号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

よって、本発明の目的は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる薄膜成膜プロセスにおいて、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる際に、プラズマから放射される水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定し、これら水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度とを比較し、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定することを特徴とする。

【0009】

ここで、水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の測定は、プラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線を抽出してその強度を測定することによって行われることが望ましい。

また、水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の測定は、プラズマから放射される放射線のうち、波長が $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線の強度、および波長が $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲の放射線の強度を測定することによって行われることが望ましい。

【0010】

また、本発明の薄膜成膜装置は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、測定手段にて測定された水素アルファー線の強度と記憶手段に記憶された水素アルファー線の強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備することを特徴とする。

【0011】

ここで、前記測定手段は、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線だけを抽出するバンドパスフィルタを具備することが望ましい。

また、前記測定手段は、 $656 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第1のバンドパスフィルタと、 $777 \pm 5 \text{ nm}$ の範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下である第2のバンドパスフィルタと、第1のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第1の光量センサと、第2のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第2の光量センサとを具備することが望ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法によれば、水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度をプロセス中に測定し、しかも、これら強度を、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度と比較するので、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

また、プラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の放射線を抽出してその強度を測定すれば、簡略化された、安価な測定装置で測定が可能である。

【0013】

また、本発明の薄膜成膜装置は、上記の構成とすることで、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

また、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の光だけを抽出するバンドパスフィルタを用いれば、測定手段を簡略化でき、測定手段が安価になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

<薄膜成膜装置>

図1は、本発明の薄膜成膜装置の一例を示す概略構成図である。この薄膜成膜装置は、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜(SiO_x膜)を成膜させる成膜チャンバ11と、成膜チャンバ11内のプラズマから放射される水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定する光分光計12(測定手段)と、成膜チャンバ11に設けられたガラス製のビューポート13から取り出した放射線を光分光計12に送る光ファイバ14と、光分光計12で測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を監視する監視コンピュータ15と、成膜チャンバ11に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスを供給するガス供給手段16, 17と、成膜チャンバ11内を真空にする真空ポンプ18と、成膜チャンバ11内の圧力を測定する圧力計19と、成膜チャンバ11に高周波電力を供給する高周波電源20とを具備して概略構成されるものである。

【0015】

(成膜チャンバ)

成膜チャンバ11は、図2に示すように、放射線を透過できるプラスチック製の容器21(基材)を収納可能な筒部22およびこの上端面に着脱自在に取り付けられる蓋部23からなる外部電極24と、筒部22の下端面に設けられ、容器21の口部を保持する保持孔25を有する絶縁板26と、筒部22の下端に、絶縁板26を覆うように設けられ、底面に排気口27を有する底部28と、成膜チャンバ11の外部から底部28側面の孔および絶縁板26の保持孔25を通って、容器21の内側に先端が位置するように導入されたガス導入管29と、筒部22の側壁に設けられ、光ファイバ14の先端部30が接続されるガラス製のビューポート13とを具備するものである。

【0016】

ここで、外部電極24は、高周波電源20に接続されており、外部電極24を構成する筒部22および蓋部23は、高周波電源20から高周波電力を印加できるように導電性材料で形成されている。

また、ガス導入管29は、容器21内に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスを導入するものである。さらに、ガス導入管29は、アースに接続されてアース電極として機能できるように、導電性材料で形成されるものである。

また、底部28には圧力計19が接続され、成膜チャンバ11内の圧力を測定することができる。

【0017】

(測定手段)

光分光計12は、ビューポート13から取り出され、光ファイバ14を通って光分光計12に送られ、2つに分光された放射線の一方から特定波長範囲の放射線だけを抽出する第1のバンドパスフィルタと、2つに分光された放射線の他方から特定波長範囲の放射線だけを抽出する第2のバンドパスフィルタと、第1のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第1の光量センサと、第2のバンドパスフィルタを通った放射線を受光する第2の光量センサとを具備するものである。

【0018】

ここで、第1のバンドパスフィルタは、水素アルファー線の波長(656 nm)およびその付近の波長の放射線だけを透過できるように、656±5 nmの範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下のものである。

また、第2のバンドパスフィルタは、酸素放射線の波長(777 nm)およびその付近の波長の放射線だけを透過できるように、777±5 nmの範囲以外の波長の放射線の透過率が1%以下のものである。

光量センサとしては、フォトダイオード、フォトトランジスタなどの公知の光電変換素子を用いることができる。

【0019】

(記憶手段、判定手段)

監視コンピュータ15は、図3に示すように、記憶部31(記憶手段)と、算出部32(判定手段)と、判定部33(判定手段)とを具備して概略構成されるものである。

ここで、記憶部31は、進行中の薄膜成膜プロセスと同じ製品について同じプロセス条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて、良品と判断された成膜品(すなわち、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜)が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の平均値(または中心値)を標準値として記憶するものである。また、記憶部31は、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜を得ることが可能な水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の範囲、すなわち、これら強度の標準値からのズレの許容範囲(閾値)を記憶するものである。なお、記憶部31は、RAM(Random Access Memory)のような揮発性のメモリ、ハードディスク装置、光磁気ディスク装置、フラッシュメモリ等の不揮発性のメモリ、あるいはこれらの組合せにより構成されるものとする。

【0020】

算出部32は、進行中の薄膜成膜プロセスにおいて光分光計12にて測定された水素アルファー線の強度と記憶部31に記憶された水素アルファー線の標準値との差、および光分光計12にて測定された酸素放射線の強度と記憶部31に記憶された酸素放射線の標準値との差を算出するものである。

判定部33は、これら強度と標準値の差が記憶部31に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定するものである。

【0021】

上述した監視コンピュータ15は、メモリおよび中央演算装置(CPU)によって構成され、上述の機能を実現するためのプログラムをメモリにロードして実行するものであつてもよく、上述の機能をそれぞれ専用のハードウェアにより実現させるものであつてもよい。

また、監視コンピュータ15には、ディスプレイタッチパネル、スイッチパネル、キーボード等の入力装置34、CRTモニタ、液晶表示装置、プリンタ等の出力装置35などの周辺機器を接続してもよい。

【0022】

入力装置34は、例えば、過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の記録に基づいて決定された各強度の標準値および許容範囲を記憶部31に入力するためのものである。

出力装置35は、例えば、光分光計12にて測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度、記憶部31に記憶された水素アルファー線の標準値および酸素放射線の標準値、記憶部31に記憶された水素アルファー線の強度の許容範囲および酸素放射線の強度の許容範囲、判定部33での判定結果、等を出力するものである。

【0023】

<薄膜成膜プロセスの監視方法>

次に、薄膜成膜プロセス、およびその監視方法について図1～図3を参照しながら説明する。

薄膜成膜プロセスをはじめる前に、同じ製品について同じプロセス条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アル

ファー線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）の記録に基づいた平均値（または中心値）を標準値として入力装置34から入力し、この数値を監視コンピュータ15の記憶部31に記憶させる。また、過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）の記録に基づいて決定された各光量の許容範囲を入力装置34から入力し、この数値を監視コンピュータ15の記憶部31に記憶させる。

【0024】

成膜チャンバ11の蓋部23を取り外し、放射線を透過できる容器21を、容器21内にガス導入管29が挿入されるように筒部22に入れ、絶縁板26の保持孔25に容器21の口部を嵌合、保持させる。その後、蓋部23を筒部22の上端面に取り付ける。

ついで、真空ポンプ18を作動させて、外部電極24内のガスを絶縁板26を通して排気口27から排気して成膜チャンバ11内を減圧し、所定の圧力（ほぼ真空状態）とした後、ガス供給手段16、17から成膜チャンバ11に有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力有するガスを供給し、ガス導入管29を通して容器21内に有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスを導入する。

ついで、高周波電源20を作動させ、高周波電力を成膜チャンバ11の外部電極24に印加することによって、外部電極24と、アース電極であるガス導入管29との間で混合ガスがプラズマ化し、容器21の内表面に酸化ケイ素薄膜が成膜される。

【0025】

薄膜成膜プロセスの間、容器21内に発生したプラズマ40（図中、破線内）から放射され、透明な容器21を透過してくる放射線をビューポート13から取り出し、光ファイバ14を通して光分光計12に送る。光分光計12に送られた放射線を2つに分光した後、一方の放射線を第1のバンドパスフィルタに通し、これを透過した水素アルファー線を第1の光量センサで受光して、水素アルファー線の光量（強度）を測定する。また、2つに分光された放射線の他方を第2のバンドパスフィルタに通し、これを透過した酸素放射線を第2の光量センサで受光して、酸素放射線の光量（強度）を測定する。

【0026】

光分光計12で測定された水素アルファー線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）は、光量に応じて電圧に変換され、監視コンピュータ15へと出力される。

監視コンピュータ15に出力された各放射線の光量は、以下のように処理される。

まず、算出部32において、光分光計12にて測定された水素アルファー線の光量（強度）と記憶部31にあらかじめ記憶された水素アルファー線の標準値との差、および光分光計12にて測定された酸素放射線の光量（強度）と記憶部31にあらかじめ記憶された酸素放射線の標準値との差を算出する。

ついで、判定部33において、これら光量と標準値との差が記憶部31に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定する。

【0027】

判定部33での判定結果は、光分光計12にて測定された水素アルファー線の光量（強度）および酸素放射線の光量（強度）、記憶部31に記憶された水素アルファー線の標準値および酸素放射線の標準値、記憶部31に記憶された水素アルファー線の強度の許容範囲および酸素放射線の強度の許容範囲、等と合わせて、出力装置35に出力される。また、判定部33での判定の結果、各放射線の光量と標準値との差が記憶部31に記憶された許容範囲を超えた場合には、アラーム、ランプ等を作動させることによって、作業者にプラズマからの放射線の異常を知らせるようにしてもよい。

【0028】

薄膜成膜プロセスにおいて使用される有機ケイ素化合物としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン

、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。

酸化力を有するガスとしては、例えば、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、オゾン等が挙げられる。また、キャリアガスとして、アルゴン、ヘリウムなどを有機ケイ素化合物ガスや酸化力を有するガスに混合することもできる。

【0029】

以上説明した薄膜成膜プロセスの監視方法にあっては、薄膜成膜プロセス中にプラズマから放射される水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度を測定し、測定された各強度を、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度と比較しているので、プロセスが正常に動作しているか（プラズマ構造が正常か）を確実に把握することが可能となる。また、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

すなわち、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させた場合には、様々な励起種がプラズマ内に存在するため、それぞれに特有の放射線が放射される。それらには、水素アルファ線、酸素放射線のみならず、水素ベータ線、水素ガンマ線、SiO放射線、CH₃放射線などの放射線が含まれる。しかしながら、容器21内に発生したプラズマの放射線の光量（強度）を測定する場合には、放射線は容器21を透過し、さらに比較的小さなガラス製のビューポート13、光ファイバ14等を通して光分光計12に導入されるため、その経路で放射線の強度は減衰する。そのために、水素ベータ線、水素ガンマ線、SiO放射線、CH₃放射線等のもともと強度の低い励起種の強度を測定する場合には、計測誤差が大きくなってしまう。したがって、強度の比較的高い水素アルファ線、酸素放射線の強度を監視することによって、プラズマ構造が正常かを確実に把握することが可能となる。

【0030】

また、水素アルファ線および酸素放射線の2種類の強度を測定しているので、薄膜成膜プロセスの各パラメーター（成膜圧力、印加電力、有機ケイ素化合物ガスおよび酸化力を有するガスの流量等）の異常を確実に検知することが可能である。すなわち、各パラメーターのどれか1つにでも異常が発生した場合、その異常は水素アルファ線の強度または酸素放射線の強度の少なくとも一方の異常として現れるので、確実にプロセスの異常を検知することが可能である。

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法と、プロセス条件（例えば真空度、印加電力、導入ガス流量等のパラメーター）の監視とを併用することによって、より確実にプロセスの異常を検知することが可能である。

【0031】

また、以上説明した薄膜成膜装置にあっては、成膜チャンバ11内のプラズマから放射される水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度を測定する光分光計21と、光分光計21にて測定された水素アルファ線の強度と記憶部31に記憶された水素アルファ線の強度とを比較し、光分光計21にて測定された酸素放射線の強度と記憶部31に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度が許容範囲内にあるかどうかを判定する判定部33とを具備しているので、プロセスが正常に動作しているか、すなわちプラズマ構造が正常かを確実に把握することが可能である。また、成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

【0032】

なお、本発明の薄膜成膜装置は、図示例のものに限定はされず、有機ケイ素化合物ガスと酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させる成膜チャンバと、成膜チャンバ内のプラズマから放射される水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度を測定する測定手段と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファ線の強度および酸素放射線の強度を記憶する記憶手段と、測定手段にて測定された水素アルファ線の強度と記憶手段に記憶

された水素アルファー線の強度とを比較し、測定手段にて測定された酸素放射線の強度と記憶手段に記憶された酸素放射線の強度とを比較して、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度が所定範囲内にあるかどうかを判定する判定手段とを具備するものであればよい。

【0033】

例えば、測定手段は、図示例の光分光計21に限定はされず、水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を測定できるものであれば、どのようなものであってもよい。ただし、成膜チャンバ内のプラズマから放射される放射線のうち、特定波長範囲の光だけを抽出するバンドパスフィルタを用いれば、測定手段を簡略化でき、測定手段が安価になるので、このようなバンドパスフィルタを具備する測定手段が好ましい。

また、バンドパスフィルタも、プラズマから放射される放射線のうち、水素アルファー線または酸素放射線を抽出できるものであればよい。

また、ビューポート13は、図示例ではプラズマ40を水平方向に横断するように観察しているが、プラズマ40を真上から観察するように蓋部23に設けてもよく、プラズマ40を斜め上方から斜め下方に向かって観察するように筒部22に傾斜させて設けてもよい。縦長の筒状の容器内においてプラズマから放射される放射線を取り出す場合は、放射線の光量（強度）が高くなることから、プラズマを斜め上方から斜め下方に向かって観察するように設けることが好ましい。

【0034】

また、図示例の監視コンピュータ15における判定手段は、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度と、記憶部31に記憶された各放射線の標準値との差を算出し（算出部32）、これら強度と標準値の差が記憶部31に記憶された許容範囲内にあるかどうかを判定する（判定部33）ものであるが、本発明における判定手段はこれに限らず、記憶部31に、現在の薄膜成膜プロセスと同じ製品について同条件にて行われた過去の薄膜成膜プロセスにおいて所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度の上限値および下限値を記憶させ、放射線の強度と標準値との差を求めることなく、判定手段にて、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度が上限値と下限値との間にいるかどうかを判定させてもよい。

【0035】

また、記憶部31に記憶された水素アルファー線および酸素放射線の標準値が、プロセスの経過によって変動している、すなわちプロセスの開始直後、途中、および終了直前の経過時間ごとに各放射線の強度が一定ではなく変動する場合は、プロセスの経過時間ごとに各放射線の標準値を記憶させ、プロセスの経過時間ごとに標準値に対する許容範囲を設定してもよい。

【0036】

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法においては、必ずしも監視コンピュータ15を用いる必要はなく、測定された水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度を光分光計21からモニタなどの出力装置に直接出力し、出力結果を作業者が監視して、作業者がこれら放射線の強度と、あらかじめ測定された、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が得られたときの水素アルファー線の強度および酸素放射線の強度とを比較し、所望の膜質の酸化ケイ素薄膜が成膜されているかどうかを判定するようにしても構わない。

また、本発明の薄膜成膜プロセスの監視方法は、高周波を用いた薄膜成膜プロセスに限定はされず、マイクロ波を用いた薄膜成膜プロセスにも適用可能である。

また、本発明において薄膜を成膜させる基材は、図示例の放射線を透過可能なプラスチック製の容器21に限定はされず、本発明は、プラスチック、ガラス、または金属からなる容器、フィルム、シート等の各種基材に適用可能である。

【実施例】

【0037】

以下に本発明の実施例を示す。

図1～図3に示す薄膜成膜装置を用いて、容量が500mlのポリエチレンテレフタレート製の容器21の内表面に酸化ケイ素薄膜の成膜を行った。プロセスガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン（以下、HMDSOと記す）と酸素との混合ガスを用いた。

【0038】

(標準値の測定)

真空ポンプ18を作動させて成膜チャンバー11内を減圧し、所定の成膜圧力(10Pa)とした後、ガス供給手段16, 17から成膜チャンバー11にHMDSOおよび酸素を供給し、ガス導入管29を通して容器21内に混合ガスを導入した。ここで、HMDSO流量を2sccm、酸素流量を100sccmとした。

ついで、高周波電源20を作動させ、13.56MHzの高周波を印加電力200Wで、電極2tにて成膜チャンバー11の外部電極24に10秒間印加することによって、外部電極2tと、アース電極であるガス導入管29との間で混合ガスをプラズマ化させ、容器21の内表面に酸化ケイ素薄膜を成膜した。

【0039】

薄膜成膜プロセスの間、容器21内に発生したプラズマ40から放射され、透明な容器21を透過してくる放射線を、直径10mmのガラス製のビューポート13から取り出し、φ6mm、長さ2mの光ファイバ14を通して光分光計12に送った。光分光計12に送られた放射線を2つに分光した後、一方の放射線を中心波長が656nmの第1のバンドパスフィルタに通し、これを透過した水素アルファー線を第1の光量センサで受光して、水素アルファー線の光量（強度）を測定した。また、2つに分光された放射線の他方を中心波長が777nmの第2のバンドパスフィルタに通し、これを透過した酸素放射線を第2の光量センサで受光して、酸素放射線の光量（強度）を測定した。光量センサからは光量に応じて0～5Vの電圧が出力された。

【0040】

また、成膜された薄膜の膜質（酸素バリア性）を評価するため、成膜された容器21の酸素透過度の測定をモコン法を用いて行った。具体的には、モダンコントロール社製のModel Oxitrain 10/50を用い、容器21の内側を25℃、90%の窒素と水素との混合ガス条件、容器21の外側を25℃、65%の大気条件として測定した。プロセスの各パラメーター（条件）、測定された水素アルファー線の光量、酸素放射線の光量、および成膜された容器21の酸素透過度を表1～表4に示す。

【0041】

以上の条件で成膜された容器21は、酸素透過度が十分に低く、良好な薄膜の膜質を有していることがわかった。さらに、同条件で薄膜成膜プロセスを繰り返し行ったところ、所望の膜質（酸素バリア性）の薄膜が得られることがわかつた。したがって、水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量の標準値を3.2V、許容範囲を±2Vと決定した。

【0042】

(HMDSO流量変動による光量変化)

ついで、HMDSO流量を標準の2(sccm)から1、5、10(sccm)に変動させたときの水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表1に示す。

得られた水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量は、HMDSO流量の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性をある程度予測することが可能であった。

【0043】

【表1】

HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	印加電力 (watt)	成膜圧力 (Pa)	水素アルファー 線光量 (V)	酸素放射線 光量 (V)	酸素透過度 (fmol/pkg·s·Pa)
1	100	200	10	2.8	3.3	0.032
2(標準)	100	200	11	3.2	3.2	0.012
5	100	200	13	3.4	2.8	0.043
10	100	200	15	3.4	2.5	0.054

【0044】

(酸素流量変動による光量変化)

ついで、酸素流量を標準の100 (sccm) から50、200 (sccm) に変動させたときの水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表2に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、酸素流量の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性をある程度予測することが可能であった。

【0045】

【表2】

HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	印加電力 (watt)	成膜圧力 (Pa)	水素アルファー 線光量 (V)	酸素放射線 光量 (V)	酸素透過度 (fmol/pkg·s·Pa)
2	50	200	8	3.3	3.3	0.021
2	100 (標準)	200	11	3.2	3.2	0.012
2	200	200	14	3.3	3.0	0.042

【0046】

(印加電力変動による光量変化)

ついで、印加電力を標準の200 (watt) から100、300 (watt) に変動させたときの水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表3に示す。

得られた水素アルファ線の光量および酸素放射線の光量は、印加電力の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性をある程度予測することが可能であった。

【0047】

【表3】

HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	印加電力 (watt)	成膜圧力 (Pa)	水素アルファー 線光量 (V)	酸素放射線 光量 (V)	酸素透過度 (fmol/pkg·s·Pa)
2	100	100	11	2.9	2.9	0.033
2	100	200 (標準)	11	3.2	3.2	0.012
2	100	300	11	3.5	3.4	0.012

【0048】

(成膜圧力変動による光量変化)

ついで、真空ポンプ18の運転条件を変えて成膜圧力を標準の10 (Pa) から20、50 (Pa) に変動させたときの水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量の変化、および薄膜の膜質の変化を確認した。結果を表4に示す。

得られた水素アルファー線の光量および酸素放射線の光量は、成膜圧力の変動をよく反映しており、各放射線の光量より膜質を示す1つの指標である酸素バリア性をある程度予測することが可能であった。

【0049】

【表4】

HMDSO 流量 (sccm)	酸素流量 (sccm)	印加電力 (watt)	成膜圧力 (Pa)	水素アルファー 線光量 (V)	酸素放射線 光量 (V)	酸素透過度 (fmol/pkg·s·Pa)
2	100	200	11(標準)	3.2	3.2	0.012
2	100	200	20	3.8	3.9	0.042
2	100	200	50	3.9	4.1	0.098

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明により、有機ケイ素化合物ガスと酸素等の酸化力を有するガスとの混合ガスをプラズマ化させて、基材の表面に酸化ケイ素薄膜を成膜させるプラズマCVD法による薄膜成膜プロセスにおいて、発生するプラズマの構造をより正確に把握することができ、成膜される薄膜の膜質が所望の性質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる。

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明の薄膜成膜装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明における成膜チャンバの一例を示す断面図である。

【図3】本発明における監視コンピュータの一例を示す概略構成図である。

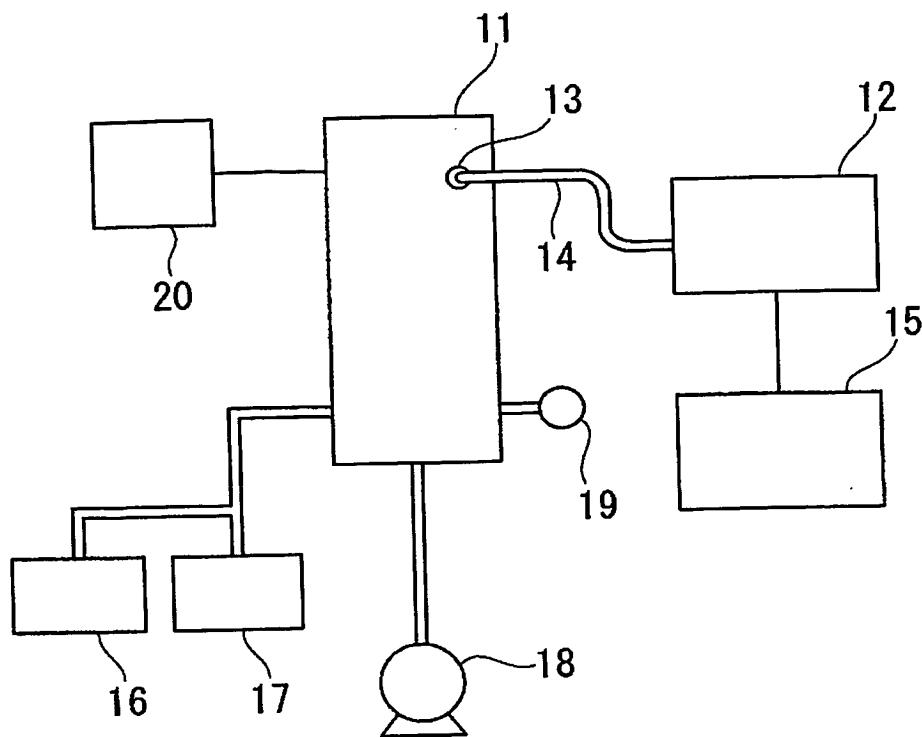
【符号の説明】

【0052】

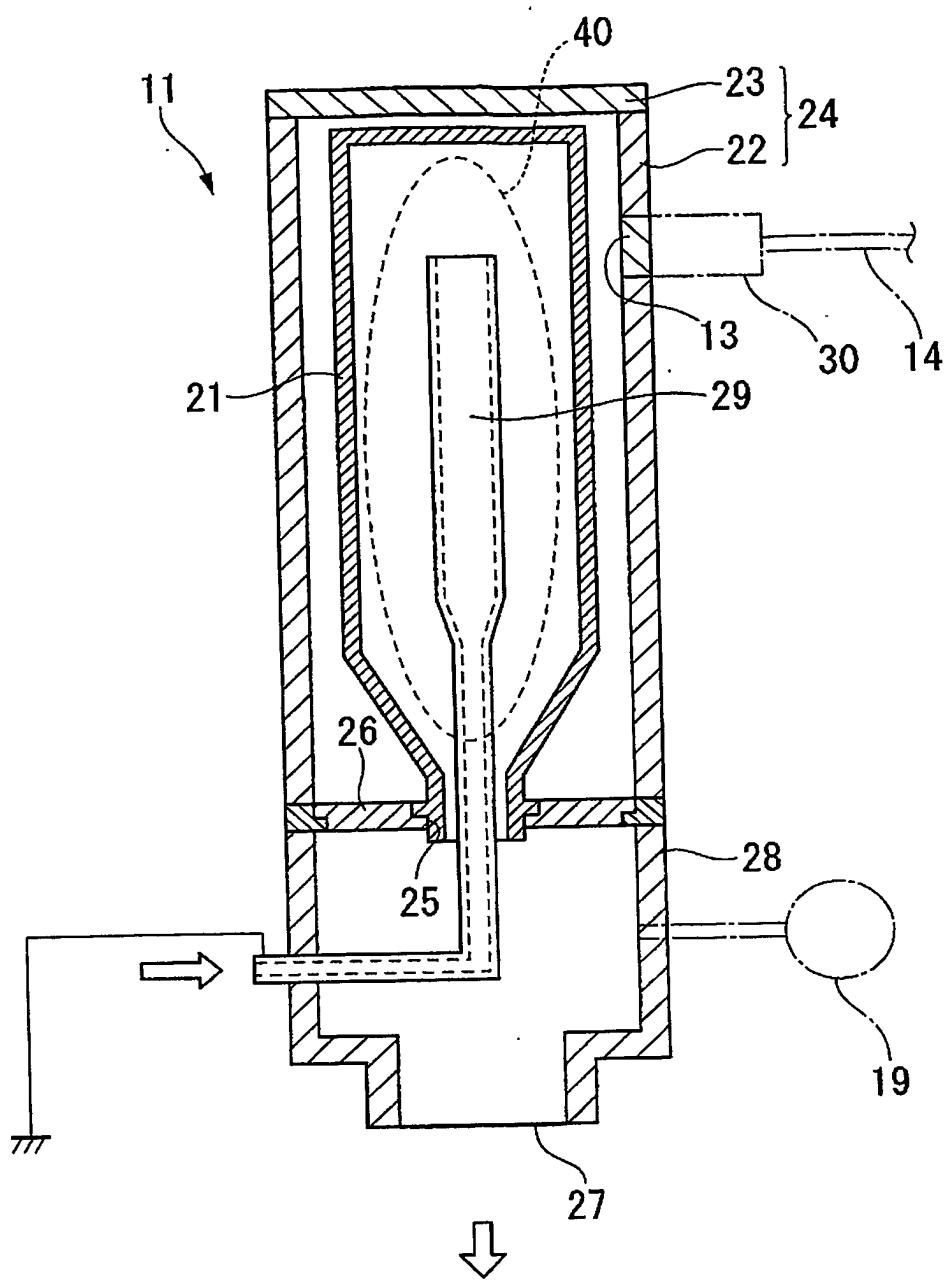
11 成膜チャンバ

- 1 2 光分光計（測定手段）
- 2 1 容器（基材）
- 3 1 記憶部（記憶手段）
- 3 2 算出部（判定手段）
- 3 3 判定部（判定手段）
- 4 0 プラズマ

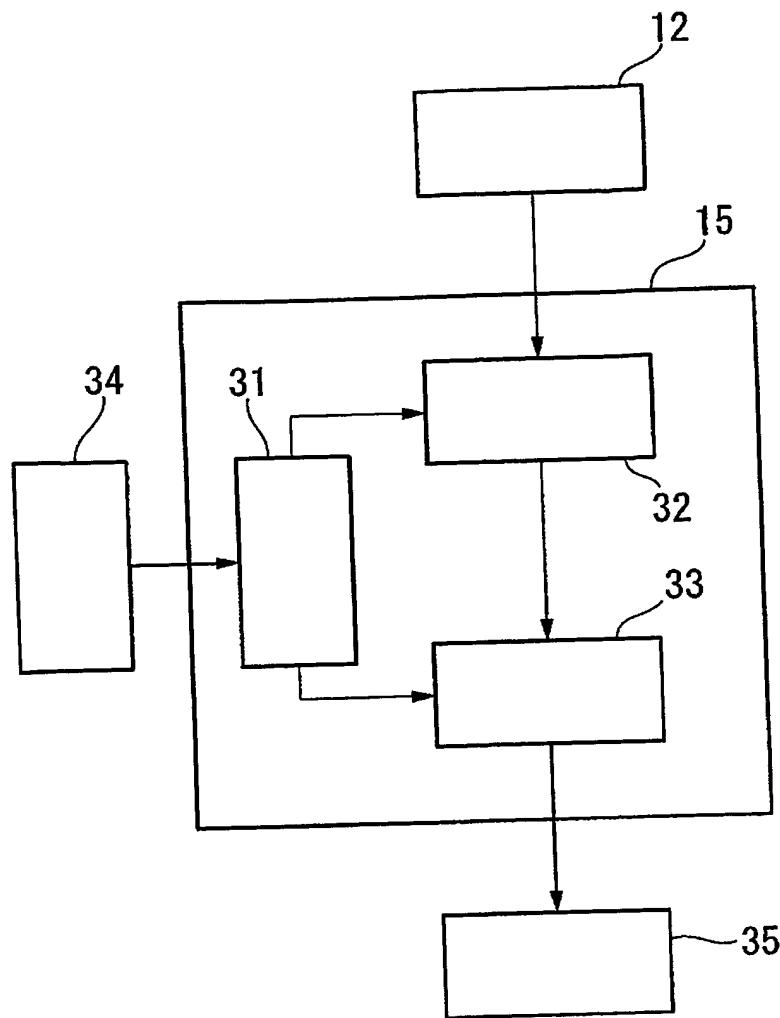
【書類名】 図面
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 成膜される薄膜が所望の膜質を有するものであるかどうかをプロセス中に判断することができる薄膜成膜プロセスの監視方法および薄膜成膜装置を提供する。

【解決手段】 薄膜を成膜させる際にプラズマから放射される水素アルファー線および酸素放射線の強度を測定し、各強度と、所望の膜質の薄膜が得られたときの各放射線の標準強度とを比較し、所望の膜質の薄膜が成膜されているかどうかを判定する監視方法；および、各放射線の強度を測定する光分光計12、各放射線の標準強度を記憶する記憶手段、測定された各強度と各放射線の標準強度とを比較し、測定された各強度が所定範囲内にあるかを判定する判定手段を具備する薄膜成膜装置。

【選択図】

図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-282653
受付番号	50301262232
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月31日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000003193

【住所又は居所】 東京都台東区台東1丁目5番1号

【氏名又は名称】 凸版印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル 志賀国際特許事務所

鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453
【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビル
志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 村山 靖彦

特願 2003-282653

出願人履歴情報

識別番号

[000003193]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

東京都台東区台東1丁目5番1号

住 所

凸版印刷株式会社

氏 名